

007288193

WPI Acc No: 1987-285200/198741

New polyhydric alcohol contg perfluoro-alkyl ethoxy gp. - and prepn. of surfactant fluorinated polyhydric alcohol derivs. useful in prodn. of oil- and dirt- repellents

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: WEHOWSKY F

Number of Countries: 010 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3611302	A	19871008	DE 3611302	A	19860404	198741 B
EP 240601	A	19871014	EP 86115436	A	19861107	198741
JP 62238223	A	19871019	JP 86267878	A	19861112	198747

Priority Applications (No Type Date): DE 3611302 A 19860404

Cited Patents: DE 2004962; DE 2321403; DE 2832346; DE 3002369; DE 3021447;

GB 1524631; US 3470258; WO 8201546

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 3611302	A		9		
------------	---	--	---	--	--

EP 240601	A		G		
-----------	---	--	---	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL

Abstract (Basic): DE 3611302 A

(1). New polyhydric alcohols contg. a perfluoroalkyl-ethoxy gp. have formula (Ia). Rf = perfluoroalkyl of formula Z-(CF₂)_x- or perfluoroalkoxy-perfluoroalkyl gp.; Z = H, F or (CF₃)₂CF-; X = no. 1-20; p = no. 1-15. (2). In the prepn. of fluorinated polyhydric alcohols having formula (I) Q = -CO-, -(CH₂)_nCO-, -SO₂NR-, -(CH₂)_mSO₂NR-, -(CH₂)_nS-, -(CH₂)_nSO- or -(CH₂)_nSO₂-; R = H or 1-6C alkyl; n = 0 or 1; A is a gp. of formula -C_mH_{2m}-; m = 1-6; l = 0, 1 or 2, an adduct of an epihalohydrin to perfluoroalkyl gp.-contg. alcohols, having formula (II). X = Cl or Br; is reacted with an alkali-, ammonium- or alkaline earth salt of an aliphatic 1-6C carboxylic acid, in a polar aliphatic solvent, at 60-200 (100-700) deg.C under standard atmos. pressure or higher. After completing the reaction, the reaction mixt. is acidified or mixed with an alkali hydroxide or -carbonate and heated to 40-100 deg.C. The insoluble salts are sepd. Then, the solvent and any carboxylic acid esters formed are distilled off, and, if necessary, (I) are further purified.

USE/ADVANTAGE - (I), including (Ia), are used as starting materials for oil- and dirt-repelling finishes for textiles, leather, wood or paper. (I) and (Ia) can also be used as strong surfactants. (I) contain a branched polyglycerol chain and have a max. of reactive prim. alcohol gps. Highly pure (I) are obtd. in good yields, e.g. reaching 99.8% of theoretical. Aq. solns. of (I) have a high surface-tension, e.g. a soln. contg. 0.1 g/cu.dm of (III) has surface tension 22.2 mN/m at 20 deg.C.

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 36 11 302 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 11 302.6
㉔ Anmeldetag: 4. 4. 86
㉕ Offenlegungstag: 8. 10. 87

㉙ Int. Cl. 4:
C 07 C 43/11

C 07 C 143/74
C 07 C 147/14
C 07 C 147/02
C 07 C 147/06
C 07 C 149/16
C 07 C 149/34
D 06 M 13/18
C 14 C 9/00
C 09 D 15/00
B 27 K 5/00
D 21 H 3/08

Behördenbesitz

DE 36 11 302 A 1

㉚ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉛ Erfinder:
Wehowsky, Frank, Dr., 8269 Burgkirchen, DE

㉞ Fluorierte, mehrwertige Alkohole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung mehrwertiger, fluorierte Alkohole beschrieben, bei dem Anlagerungsprodukte von Epichlorhydrin an Perfluoralkyl-Gruppen enthaltende Alkohole zunächst mit einem Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalz einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 bis 6 C-Atomen umgesetzt werden. Die entstandenen Carbonsäureester werden anschließend mit starker Säure oder starkem Alkali verseift. Durch das neue Verfahren werden mehrwertige Alkohole mit einer Perfluoralkylgruppe zur Verfügung gestellt, die ein besonders günstiges Verhältnis von reaktionsfähigeren primären zu weniger gut reagierenden sekundären OH-Gruppen aufweisen. Diese Verbindungen können als stark oberflächenaktive Stoffe sowie als Ausgangsstoff für die Herstellung von Verbindungen für die öl- und schmutzabweisende Ausrüstung von Textilien, Leder, Holz oder Papier verwendet werden. Gegenstand der Erfindung sind auch neue mehrwertige Alkohole, die eine Perfluoralkylethoxy-Gruppe aufweisen.

DE 36 11 302 A 1

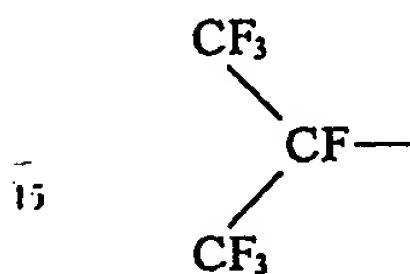
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin bedeuten

R_f einen Perfluoralkylrest der Formel $Z - (\text{CF}_2)_x -$ in der $Z = \text{H}; \text{F}$ oder

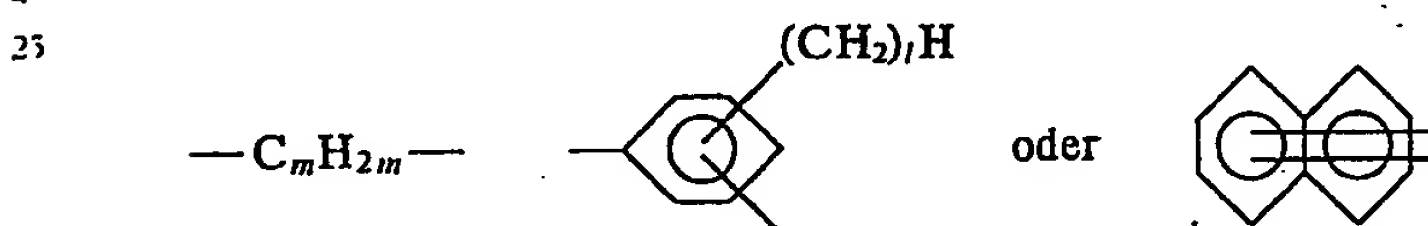


und x eine Zahl von 1 bis 20 ist, oder einen Perfluoralkoxyperfluoralkylrest;

Q eine der folgenden Gruppen $-\text{CO}-$; $-(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$; $-\text{SO}_2\text{NR}-$; $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{NR}-$; $-(\text{CH}_2)_n\text{S}-$; $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}-$ oder $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2-$, in denen $R = \text{H}$ oder Alkyl- mit 1 bis 6 C-Atomen und n eine Zahl von 1 bis 4 ist,

$k = \text{Null}$ oder 1,

A eine der folgenden Gruppen



in denen m eine Zahl von 1 bis 6 und $l = \text{Null}$, 1 oder 2 ist,

p eine Zahl von 1 bis 15,

dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel



in der R_f ; Q ; k ; A und p die oben angegebene Bedeutung haben und $X = \text{Cl}$ oder Br ist, mit einem Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalz einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 bis 6 C-Atomen in einem polaren (aliphatischen) Lösungsmittel bei 60 bis 200°C unter normalem Atmosphärendruck oder erhöhtem Druck umgesetzt wird, nach Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch mit einer starken Mineralsäure angesäuert oder mit einem Alkalihydroxid oder -carbonat versetzt, auf 40 bis 100°C erwärmt wird und anschließend die unlöslichen Salze abgetrennt werden, dann das Lösungsmittel sowie etwa entstandene Carbonsäureester abdestilliert werden und, wenn erforderlich, die erzeugte Verbindung der Formel I weiter gereinigt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalz einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 1 bis 3 C-Atomen eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium- oder Calciumsalz einer aliphatischen Carbonsäure eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als polares (aliphatisches) Lösungsmittel mindestens eine Verbindung der folgenden Formeln



worin bedeuten: q eine Zahl von 1 bis 4, t die Zahl 1 oder 2 und u eine Zahl von 1 bis 3, verwendet wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit dem Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalz einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 bis 6 C-Atomen in Gegenwart einer wirksamen, katalytischen Menge mindestens eines im Reaktionsgemisch löslichen Iodides durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Iodid Natrium- oder Kaliumiodid verwendet wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II eingesetzt wird, in der $k = \text{Null}$ ist.

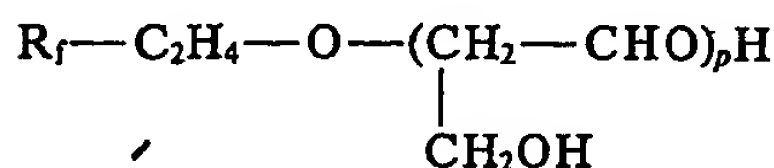
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II eingesetzt wird, in der A eine $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ Gruppe ist.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbin-

ung der Formel II eingesetzt wird, in der p eine Zahl von 1 bis 10 ist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei 100 bis 170°C durchgeführt wird.

11. Verbindungen der Formel



in der R_f und p die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

12. Verwendung der nach Anspruch 1 erzeugten Verbindungen der Formel I als Ausgangsstoff für die Herstellung von Verbindungen für die öl- und schmutzabweisende Ausrüstung von Textilien, Leder, Holz oder Papier.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mehrwertiger, fluorierter Alkohole gemäß Anspruch 1, deren Verwendung und mehrwertige, fluorierte Alkohole gemäß Anspruch 10.

In der DE-OS 22 45 722 werden unter anderem fluorierte Hydroxylverbindungen der Formeln



beschrieben, in denen R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 4 bis 16 C-Atomen bedeutet. Gemäß den Beispielen 7 und 8 werden diese Verbindungen durch Umsetzung von Perfluoralkyliodid bzw. Perfluoralkylethanthiol mit 1-Allyloxy-2,3-dihydroxy-propan in Gegenwart von Azodiisobutyronitril hergestellt. Sofern Perfluoralkyliodid eingesetzt wurde, entsteht zunächst eine iodhaltige Anlagerungsverbindung, die anschließend katalytisch hydriert werden muß. Die angegebenen Herstellverfahren sind umständlich, kostenaufwendig und ergeben ungünstige Ausbeuten.

Aus DE-OS 26 10 485 ist es bekannt, 1,1,2,2,3,3,4,4-Octafluor-pentanol mit 2,3-Epoxy-1-propanol (Glycid) in Gegenwart von Alkalihydroxid umzusetzen, wobei Verbindungen der Formel



in der $r = 1$ bis 50 ist, entstehen. Wegen der Neigung des 2,3-Epoxy-1-propanols zu Explosionen, muß die Reaktion unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen durchgeführt werden. Es entstehen hierbei bevorzugt (nach den Angaben in der genannten Literaturstelle sogar ausschließlich) Polyole, die neben einer Vielzahl von sekundären OH-Gruppen nur eine primäre OH-Gruppe im Molekül aufweisen. Solche Polyole sind für weitere Umsetzungen an der OH-Gruppe weniger geeignet, da sekundäre OH-Gruppen nicht so leicht und glatt reagieren wie primäre.

Ähnlich dem vorangehend beschriebenen Verfahren werden gemäß US-PS 34 70 258 mit Perfluoralkyl-Gruppen substituierte Methanole mit 2,3-Epoxy-1-propanol in Gegenwart von tertiären Aminen wie Triethylamin oder Pyridin umgesetzt und hierbei ein Gemisch von drei Arten von Verbindungen erhalten:

- 1.) solche mit ausschließlich gerader Polyglycerin-Kette (wie in DE-OS 26 10 485 beschrieben),
- 2.) solche mit ausschließlich verzweigter Polyglycerin-Kette und
- 3.) solche, die in einem Molekül gerade und verzweigte Polyglycerin-Anteile aufweisen.

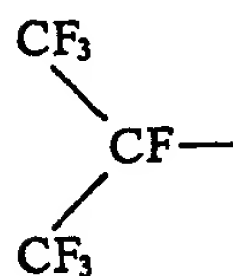
Die Nachteile dieses Verfahrens sind dieselben wie bei DE-OS 26 10 485 ausgeführt.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, nach dem es möglich ist, fluorierte, mehrwertige Alkohole herzustellen, die ausschließlich eine verzweigte Polyglycerin-Kette und damit ein Maximum an primären Alkoholgruppen aufweisen. Es handelt sich um ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin bedeuten:

R_f einen Perfluoralkylrest der Formel $\text{Z} - (\text{CF}_2)_x -$, in der $\text{Z} = \text{H}; \text{F}$ oder



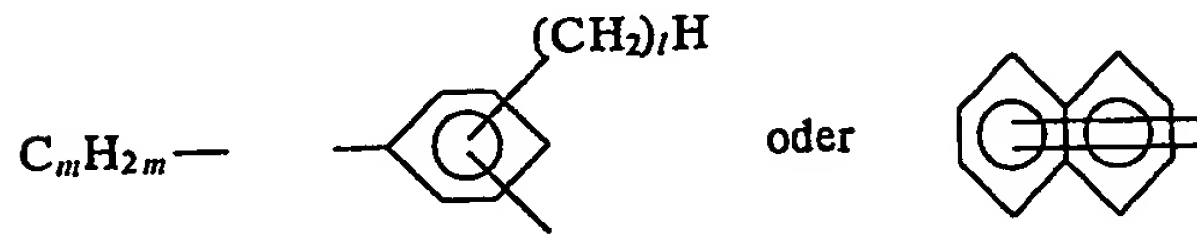
und x eine Zahl von 1 bis 20 ist, oder einen Perfluoralkoxyperfluoralkylrest;

Q eine der folgenden Gruppen: $-\text{CO}-$; $-(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$; $-\text{SO}_2\text{NR}-$; $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{NR}-$; $-(\text{CH}_2)_n\text{S}-$;

—(CH₂)_nSO— oder —(CH₂)_nSO₂—, in denen R = H oder Alkyl- mit 1 bis 6 C-Atomen und *n* eine Zahl von 1 bis 4 ist,

k = Null oder 1,

A eine der folgenden Gruppen:



in denen *m* eine Zahl von 1 bis 6 und *l* = Null, 1 oder 2 ist,

p eine Zahl von 1 bis 15,

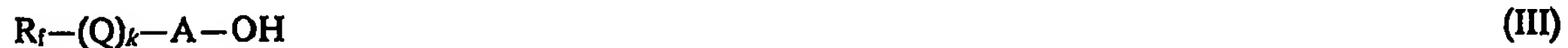
das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Verbindung der Formel



in der R_f; Q; *k*; A und *p* die oben angegebene Bedeutung haben und X = Cl oder Br ist, mit einem Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalz einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 bis 6 C-Atomen in einem polaren, aliphatischen Lösungsmittel bei 60 bis 200°C unter normalem Atmosphärendruck oder erhöhtem Druck umgesetzt wird, nach Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch mit einer starken Mineralsäure angesäuert oder mit einem Alkalihydroxid oder -carbonat versetzt, auf 40 bis 100°C erwärmt wird und anschließend die unlöslichen Salze abgetrennt werden, dann das Lösungsmittel sowie etwa entstandene Carbonsäureester abdestilliert werden

und, wenn erforderlich, die erzeugte Verbindung der Formel (I) weitergereinigt wird.

Die als Ausgangsprodukt verwendeten Verbindungen der Formel (II) sind bekannt. Sie können beispielsweise nach DE-OS 30 02 369 durch Anlagerung von 2,3-Epoxy-1-chlorpropan (Epichlorhydrin) an fluorierte Alkohole der Formel



in der R_f; Q; *k* und A die weiter oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Lewis-Säure, beispielsweise BF₃; AlCl₃; SnCl₄ oder SbCl₅, hergestellt werden. Analog kann 2,3-Epoxy-1-brompropan eingesetzt werden. Auch in US-PS 43 77 710, Spalten 3 und 4, sowie in den Schriften US-PS 36 55 732, DE-OS 20 04 962, 20 34 155 und 21 51 035 ist die Herstellung von Verbindungen der Formel (II) beschrieben. Vorzugsweise werden wegen ihrer leichten Zugänglichkeit solche Verbindungen der Formel (II) eingesetzt, in denen X ein Chloratom bedeutet.

Das erfindungsgemäße Verfahren gibt besonders gute Ergebnisse, wenn Verbindungen der Formel (II) verwendet werden, in denen *k* = 0 ist. Ferner werden bevorzugt Verbindungen der Formel (II) eingesetzt, in denen A eine —C_mH_{2m}—Gruppe ist, da solche Verbindungen günstig hergestellt werden können. Das gleiche gilt für Verbindungen der Formel (II), in denen R_f ein Perfluoralkylrest der Formel Z—(CF₂)_x—, in der *x* eine durch 2 ohne Rest teilbare Zahl ist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können Verbindungen der Formel (II) eingesetzt werden, in denen *p* eine Zahl von 1 bis 15 ist. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen *p* eine Zahl von 1 bis 10 und insbesondere solche, in denen *p* eine Zahl von 1 bis 5 bedeutet.

Die Verbindung der Formel (II), es können auch mehrere solcher Verbindungen sein, insbesondere solche, in denen *p* verschieden ist, wird in einem polaren, aliphatischen Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Erwärmen, gelöst. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Glykol, Glykoldiether, beispielsweise Dimethyl- oder Diethylglykol, oligomere Glykole und deren Diether, beispielsweise Dimethyl- oder Diethyldiglykol, Glycerin und andere mehrwertige flüssige oder leicht schmelzbare Alkohole. Bevorzugt wird mindestens eine Verbindung der folgenden Formeln C_qH_{2q+1}OH und C_tH_{2t+1}O—(C₂H₄O)_uH, worin bedeuten: *q* eine Zahl von 1 bis 4, *t* die Zahl 1 oder 2 und *u* eine Zahl von 1 bis 3, verwendet. Die Verbindung der Formel (II) braucht nicht vollständig gelöst zu werden, es kann ein mehr oder weniger großer ungelöster Rest verbleiben, der durch Bewegen der Lösung während der Reaktion, beispielsweise durch Rühren, dispergiert wird.

Diese Lösung bzw. Dispersion wird bei 60 bis 200°C mit einem Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalz einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 bis 6 C-Atomen umgesetzt. Unter 60°C verläuft die Reaktion im allgemeinen zu langsam, über 200°C nimmt die Bildung unerwünschter Nebenprodukte stark zu. Vorzugsweise wird in einem Temperaturbereich von 100 bis 170°C unter dem autogenen Druck der Reaktionsmischung gearbeitet. Je nach gewählter Reaktionstemperatur und verwendetem Lösungsmittel können Drucke bis zu 3 MPa auftreten.

Bevorzugt werden die Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium- oder Calciumsalze der aliphatischen Carbonsäuren eingesetzt. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn Salze der Ameisen-, Essig- oder Propionsäure verwendet werden.

Je Chloratom in der Verbindung der Formel (II) wird mindestens 1 Molekül eines Alkali- oder Ammoniumsalzes bzw. 1/2 Molekül eines Erdalkalisalzes der Carbonsäure angewendet, das heißt, auf 1 mol der Verbindung der Formel (II), die *p* Chloratome enthält, nimmt man mindestens *p* mol eines Alkali- oder Ammoniumsalzes bzw. 0,5 *p* mol eines Erdalkalisalzes. Vorteilhaft wird ein Überschuß der Salze eingesetzt, das heißt, auf 1 mol der

Verbindung der Formel (II) mit p Chloratomen 1,1 bis 3 p mol Alkali- oder Ammoniumsalz bzw. 0,55 bis 1,5 p mol Erdalkalisalz. Prinzipiell kann auch ein noch höherer Überschuß der carbonsauren Salze verwendet werden, doch wird hierdurch die Durchführung des Verfahrens unnötig erschwert, ohne einen deutlichen Nutzen zu erzielen.

Die Reaktion wird vorteilhaft in Gegenwart einer wirksamen katalytischen Menge eines im Reaktionsgemisch löslichen Iodids durchgeführt, da hierdurch eine deutliche Verkürzung der Reaktionsdauer und damit eine Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute erzielt wird. Es werden zweckmäßig 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung der Formel (II), vom Iodid eingesetzt. Vorzugsweise werden 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung der Formel (II), verwendet. Geeignet sind eine Vielzahl Iodide, beispielsweise die in Wasser leicht löslichen Metalliodide. Vorzugsweise werden die Alkali-, Ammonium- oder Erdalkaliiodide eingesetzt, insbesondere Natrium- oder Kaliumiodid.

Die Reaktionsdauer hängt von den eingesetzten Substanzen und der gewählten Temperatur ab. Im allgemeinen ist die Umsetzung in 1 bis 60 h, häufig in 2 bis 24 h beendet.

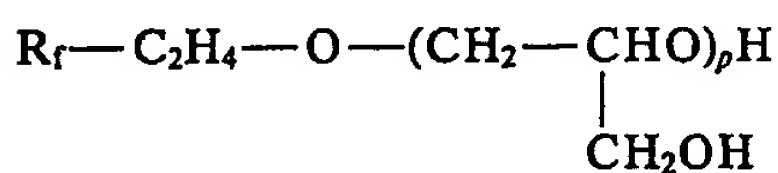
Anschließend kann das Reaktionsgemisch auf zwei verschiedene Arten weiterbehandelt werden. In einer Ausführungsform wird die Reaktionsmischung mit einer starken Mineralsäure, beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure und insbesondere Chlorwasserstoff im Überschuß versetzt und während 0,5 bis 5 h auf einer Temperatur von 40 bis 100°C gehalten. Unter 40°C muß unnötig viel Zeit aufgewendet werden, über 100°C verläuft die Reaktion zwar schnell, jedoch werden Produkte von schlechter Farbe erhalten. Vorzugsweise wird bei 60 bis 80°C gearbeitet.

Nach Beendigung der zuletzt beschriebenen Reaktion wird der Säureüberschuß mit einem Alkali-, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid neutralisiert, die unlöslichen Salze, beispielsweise durch Filtrieren oder Zentrifugieren, abgetrennt und aus der verbliebenen Flüssigkeit das verwendete Lösungsmittel sowie etwa entstandene Carbonsäureester, gegebenenfalls unter Verwendung von Unterdruck, abdestilliert. Wurde eine flüchtige Mineralsäure, beispielsweise Chlorwasserstoff, verwendet, kann die Neutralisation entfallen, da die Säure bei der Destillation von dem gebildeten Reaktionsprodukt der Formel (I) abgetrennt wird. In einer weiteren Ausführungsform wird das Gemisch aus der Reaktion der Verbindung der Formel (II) mit dem carbonsauren Salz in Gegenwart des Iodids mit Alkali, beispielsweise einem Alkalihydroxid oder -carbonat im Überschuß versetzt und unter den gleichen Bedingungen wie bei dem mit Mineralsäure versetzten Produkt beschrieben, weiterverarbeitet.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Verbindungen der Formel (I) in guter bis sehr guter Ausbeute erhalten, die nach dem IR-Spektrum, der OH-Zahl sowie dem Cl-Gehalt eine hohe Reinheit aufweisen. Sie können in der Regel ohne weitere Reinigung als solche, beispielsweise als stark oberflächenaktive Tenside, verwendet werden. Auch als Ausgangsstoff für die Herstellung von Verbindungen für die öl- und schmutzabweisende Ausrüstung von Textilien, Leder, Holz oder Papier sind die nach dem neuen Verfahren erzeugten Verbindungen der Formel (I) in der Regel ohne weitere Reinigung anwendbar. Selbstverständlich können die erfindungsgemäß erhaltenen Verbindungen, sollte es in Einzelfällen erforderlich sein, nach üblichen Methoden, wie zum Beispiel Lösen in geeignetem Lösungsmittel, Behandlung mit absorbierenden Stoffen, beispielsweise Aktivkohle, und Ausfällen durch geeignete Mittel oder Abdestillieren der verwendeten Lösungsmittel weitergereinigt werden.

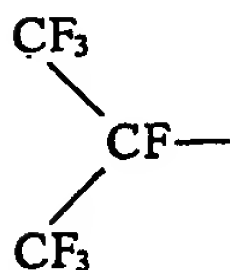
Die Umsetzungen zur Gewinnung der Verbindungen der Formel (I) werden zweckmäßig unter Bewegung der Reaktionsmischung, beispielsweise durch Rühren oder Umschöpfen in einem rotierenden Behälter, durchgeführt. Eine Verwendung von Schutzgas, beispielsweise Stickstoff, ist nicht unbedingt erforderlich, jedoch in vielen Fällen vorteilhaft.

Gegenstand der Erfindung sind ferner neue Verbindungen der Formel



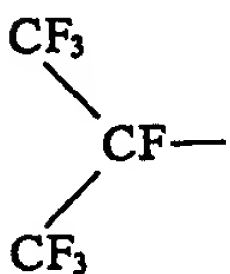
in der bedeuten:

R_f einen Perfluoralkylrest der Formel $Z - (CF_2)_x -$, in der $Z = H; F$ oder



und x eine Zahl von 1 bis 20 ist, oder einen Perfluoralkoxyperfluoralkylrest und p eine Zahl von 1 bis 15.

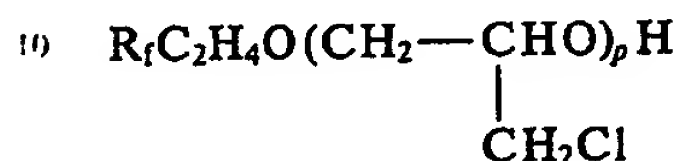
Bevorzugt sind solche Verbindungen, in denen R_f ein Perfluoralkylrest der Formel $Z - (CF_2)_x -$ ist, in der $Z = H; F$ oder



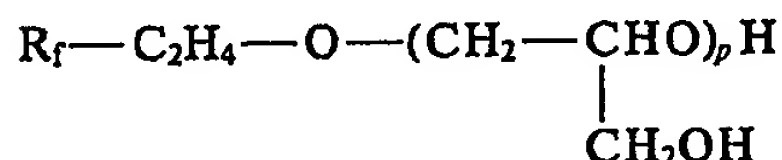
sein kann und x eine durch 2 ohne Rest teilbare Zahl von 2 bis 14 ist.

Als Ausgangsprodukte für die beanspruchten Verbindungen dienen Perfluoralkylethanoole der Formel $R_fC_2H_4OH$, in der R_f die vorstehend genannte Bedeutung hat. Solche Verbindungen sind teilweise am Markt erhältlich und können beispielsweise nach US-PS 38 24 296; 38 75 206 oder 42 19 681 hergestellt werden.

Diese Perfluoralkylethanoole werden, wie oben bereits ausgeführt, beispielsweise nach den in der DE-OS 30 02 369, Seite 9 und Beispiel 2, sowie in der US-PS 43 77 710, Seiten 3 und 4 sowie Beispiel 1, beschriebenen Verfahren mit 2,3-Epoxy-1-chlor-propan oder 2,3-Epoxy-1-brom-propan in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator zu Verbindungen der Formel



in der R_f und p die weiter oben angegebene Bedeutung haben umgesetzt und anschließend, beispielsweise nach den weiter oben beschriebenen Verfahren, in die Verbindungen der Formel



übergeführt.

Die neuen Verbindungen sind wertvolle Ausgangsprodukte zur Herstellung von Verbindungen für die öl- und schmutzabweisende Ausrüstung von Textilien, Leder, Holz oder Papier. Sie können ferner als oberflächenaktive Tenside verwendet werden.

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Zunächst wird beispielhaft die Herstellung einiger Ausgangsstoffe beschrieben, die nachfolgend zum Unterschied von den erfindungsgemäßen Beispielen mit römischen Zahlen gekennzeichnet sind:

Ausgangsstoff I

In einem 1 dm³ fassenden Kolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer sowie Tropftrichter ausgerüstet ist und sich in einem heizbaren Bad befindet, werden 200 g (0,76 mol) der Verbindung $C_4H_9C_2H_4OH$ mit 200 g Trifluor-trichlorethan verdünnt und mit 1 g $BF_3 \cdot Et_2O$ (0,5 Gew.-% bezogen auf $C_4H_9C_2H_4OH$) versetzt. Zu dieser Lösung werden 84,1 g (0,91 mol) Epichlorhydrin in 84 g Trifluor-trichlorethan gelöst, langsam zuge-

tropft, wobei die Temperatur auf 50°C steigt. Es wird 2 h bei der Siedetemperatur des Trifluor-trichlorethans nachgerührt und anschließend zunächst das Trifluor-trichlorethan bei leichtem Unterdruck, danach die nicht-

umgesetzte Verbindung der Formel $C_4H_9C_2H_4OH$ und weitere flüchtige Nebenprodukte bei einem Druck von 1,86 kPa bis zu einer Kopftemperatur von 80°C abdestilliert. Es werden so 214,6 g einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

Ausgangsstoffe II bis V

Analog der weiter oben angegebenen Vorschrift für Ausgangsstoff I werden verschiedene Perfluoralkylethanoole sowie zwei Gemische verschiedener Perfluoralkylethanoole mit Epichlorhydrin in unterschiedlichen Mol-

verhältnissen umgesetzt. Das zur Herstellung von Ausgangsstoff IV verwendete Perfluoralkylethanol-Gemisch hat ein durchschnittliches Molekulargewicht entsprechend einer Verbindung der Formel $C_vF_{2v+1}C_2H_4OH$, in der $v = 8,15$ ist; das zur Herstellung für Ausgangsstoff V verwendete Gemisch hat ein Molekulargewicht entsprechend der gleichen Formel, in der $v = 9,3$ ist. Nach Abdestillation des Lösungsmittels und nicht-umgesetzter

Ausgangsstoffe sowie flüchtiger Nebenprodukte werden jeweils gelbliche Flüssigkeiten oder wachsartige Verbindungen erhalten.

In nachfolgender Tabelle sind die Herstellbedingungen für die Ausgangsstoffe I bis V zusammengefaßt:

Tabelle 1

33	Herzustellender Ausgangsstoff	$C_vF_{2v+1}C_2H_4OH$ $v =$	Molverhältnis Epichlorhydrin/ $C_vF_{2v+1}C_2H_4OH$	Endbedingungen der Destillation Druck Pa	Kopf- temperatur °C
	I	4	1,2:1	1860	80
60	II	6	2 :1	13	73
	III	8	1,2:1	135	95
	IV	6-14 ($\bar{\varnothing} = 8,15$)	1,2:1	—	—
	V	8-16 ($\bar{\varnothing} = 9,3$)	2,0:1	—	—

Ausgangsstoff VI

In einem 2 dm³ fassenden Kolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter sowie Thermometer ausgerüstet ist und sich in einem heizbaren Bad befindet, werden 500 g (1,06 mol) der Verbindung $C_vF_{2v+1}C_2H_4OH$, in

der v die Werte 6 bis 14 mit einem Durchschnittswert von 8,15 bedeutet, mit 100 g Trifluor-trichlorethan verdünnt, mit 3,0 g $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt und unter Rühren aufgeheizt. Zu dieser Lösung werden während 6,5 h 982 g (10,6 mol) Epichlorhydrin langsam zugetropft, wobei eine exotherme Reaktion erfolgt. Die Vollständigkeit dieser Reaktion wird anhand der Wärmeentwicklung durch stündliche Nachdosierung von je 0,5 g $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ überprüft. Es werden so während 6 h bei 50°C insgesamt 4,5 g $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ nachdosiert. Anschließend wird das Trifluor-trichlorethan bei einem Druck von 1,86 kPa bis zu einer Kopf-temperatur von 90°C abdestilliert. Es werden 1469 g einer braunen, pastösen Masse erhalten, die nach gaschromatographischer Untersuchung keinen nicht-umgesetzten Alkohol mehr enthält.

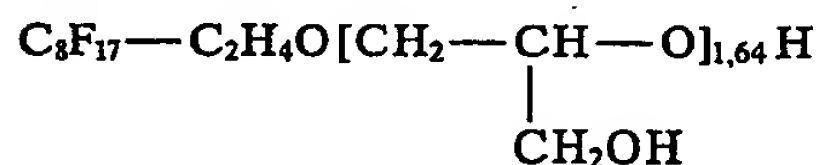
Ausgangsstoff VII

In einem 500 cm³ fassenden Kolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter sowie Thermometer ausgerüstet ist und sich in einem Heizbad befindet, werden 57,1 g (0,1 mol) der Verbindung $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ in 200 cm³ Trifluor-trichlorethan gelöst, mit 0,5 g $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt und unter Rühren auf 47°C erwärmt. Zu dieser Lösung werden 18,5 g (0,2 mol) Epichlorhydrin in 50 cm³ Trifluor-trichlorethan gelöst zudosiert, wobei die Temperatur auf 50°C steigt. Es wird noch während 2 h bei 49°C nachgerührt, dann werden 0,2 g $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ nachdosiert und weitere 3 h auf 49°C unter Rühren gehalten. Anschließend wird das Trifluor-trichlorethan bei leichtem Unterdruck abdestilliert. Es werden 73,0 g einer orangen, zähen Flüssigkeit erhalten.

Erfindungsgemäße Beispiele

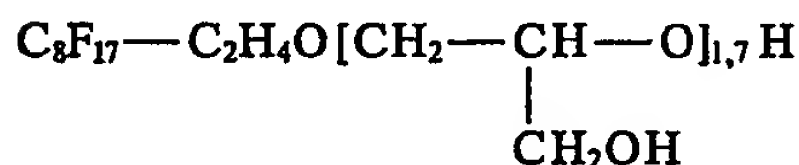
Beispiel 1

In einem 2 dm³ fassenden Kolben, der mit Rührer, Thermometer sowie Rückflußkühler ausgestattet ist und sich in einem heizbaren Bad befindet, werden 881 g (2,35 Val Cl) des Ausgangsstoffes III mit 280 g (2,85 mol) Kaliumacetat und 8,8 g (1 Gew.-%, bezogen auf Ausgangsstoff III) Kaliumiodid in 880 g Methyldiglykol gelöst und 8 h bei Normaldruck auf 140°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 880 g Methanol gelöst. In diese Lösung wird bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingegast und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Salze werden abfiltriert und das Methanol abdestilliert. Es werden 780 g eines bräunlichen Produktes erhalten, von dem der Cl-Gehalt sowie die OH-Zahl (angegeben in mgKOH je 1000 mg der untersuchten Verbindung) ermittelt werden. In Tabelle 2 sind die Herstellbedingungen sowie die am Endprodukt ermittelten Werte angegeben. Nach der OH-Zahl hat das Produkt die Formel



Beispiel 2

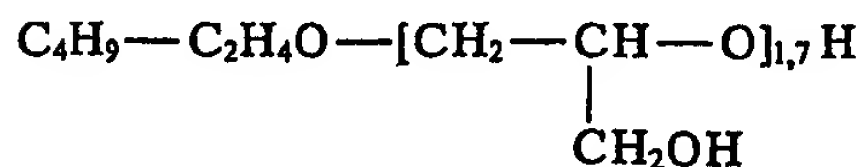
In einem Autoklaven werden 1394 g (3,71 Val Cl) Ausgangsstoff III mit 457 g (4,66 mol) Kaliumacetat und 14 g (1 Gew.-%, bezogen auf Ausgangsstoff III) Kaliumiodid in 1400 g Isopropanol gelöst. Der mit Stickstoff gespülte Autoklav wird 10 h auf 151°C erhitzt, wobei ein Druck von 0,73 MPa gemessen wird. Das Reaktionsprodukt wird in einen 4 dm³ fassenden Rührkolben überführt und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die Temperatur steigt dabei von 25 auf 73°C. Während 2,5 h wird bei 80°C gerührt. Nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Salze wird das Isopropanol im Vakuum abdestilliert. Es werden 1306 g ocker gefärbtes Produkt erhalten, das im Infrarotspektrum keine Ester- (1740 cm⁻¹) und Acetat-Bande (1650 cm⁻¹) zeigt. Die Säurezahl beträgt 0,7. In Tabelle 2 sind die Herstellbedingungen und die am Endprodukt ermittelte Ausbeute bzw. OH-Zahl und der Cl-Gehalt angegeben. Nach der OH-Zahl hat das Produkt die Formel



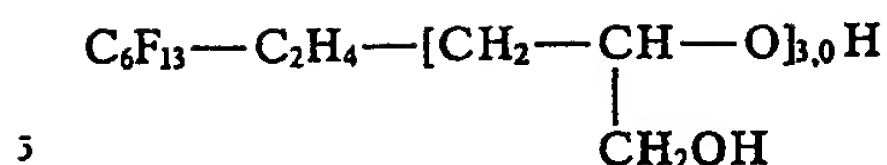
Beispiele 3 bis 8

Wie in Beispiel 2 beschrieben, werden die Ausgangsstoffe I, II, IV und VI in unterschiedlichen Lösungsmitteln umgesetzt. Die Verseifung der intermediär gebildeten Ester wird ebenso wie in den vorangegangenen Beispielen anhand des Infrarotspektrums von Proben kontrolliert. Am Ende der Reaktion werden jeweils weder die Ester- noch die Acetat-Bande (siehe Beispiel 2) festgestellt. Die Herstellbedingungen sowie die am Endprodukt ermittelten Werte sind in Tabelle 2 angegeben. Nach der OH-Zahl sind bei den einzelnen Beispielen folgende Verbindungen gebildet worden

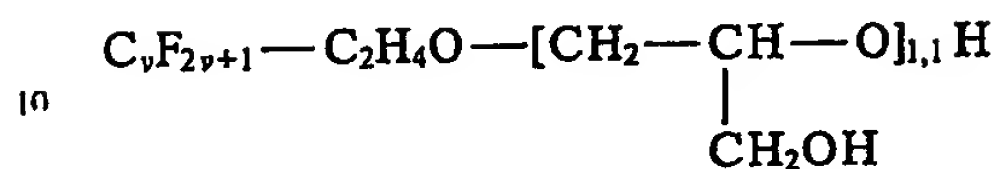
Beispiel 3:



Beispiel 4:

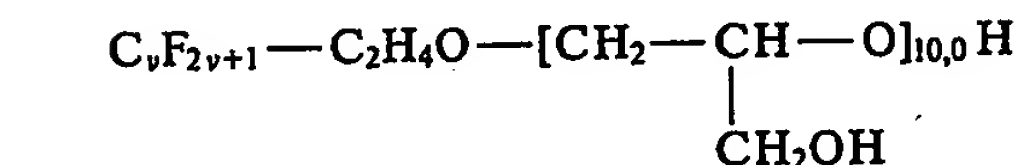


Beispiel 5:



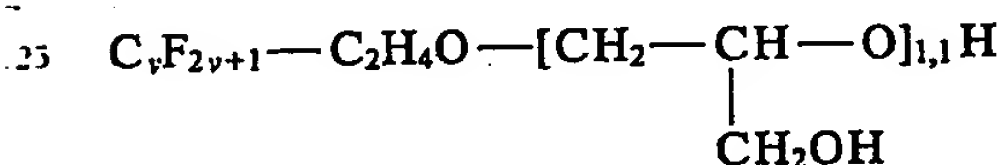
$v = 6 \text{ bis } 14$

Beispiel 6:



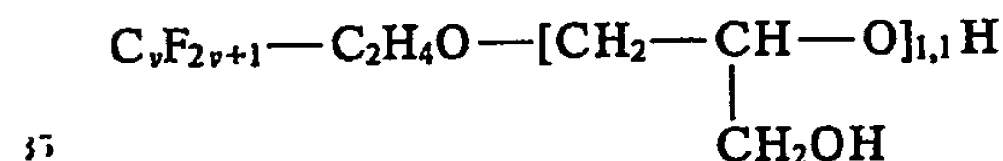
$v = 6 \text{ bis } 14$

Beispiel 7:



$v = 6 \text{ bis } 14$

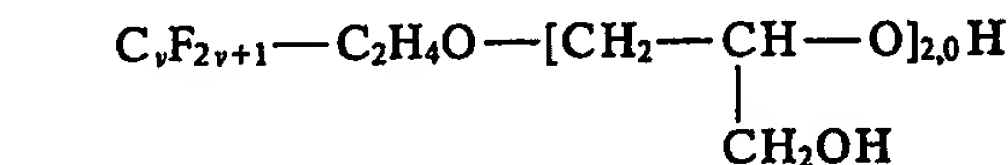
Beispiel 8:



$v = 6 \text{ bis } 14$

Beispiel 9

In einem Autoklaven von 250 cm³ Inhalt werden 53 g (0,15 Val Cl) Ausgangsstoff V und 12,4 g (0,18 mol) Natriumformiat in 100 ml Methanol gelöst. Der mit Stickstoff gespülte Autoklav wird 60 h auf 170°C erhitzt, dann abgekühlt und entspannt. Die Reaktionslösung wird in einen 500 cm³ fassenden Rührkolben überführt und mit 100 cm³ Methanol sowie 164 cm³ 1-n-Natronlauge versetzt. Die Mischung wird 5 h auf 70°C erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation (Enddruck 1,33 kPa; Endtemperatur 70°C) wird der Rückstand in Trifluor-trichlorethan aufgenommen und von unlöslichen Anteilen abfiltriert. Nach Entfernung des Trifluor-trichlorethans werden 41,8 g einer gelben, festen Substanz erhalten. Wie in den vorangegangenen Beispielen enthält das Produkt nach der Verseifung im Infrarotspektrum keine Ester- oder Acetat-Bande mehr. Die Herstellbedingungen und am Endprodukt ermittelten Werte sind in nachfolgender Tabelle 2 angegeben. Nach der OH-Zahl hat die entstandene Verbindung die Formel



$v = 8 \text{ bis } 16.$

Beispiel 10

In einem 250 cm³ fassenden Autoklaven werden 40 g (0,1 Val Cl) Ausgangsstoff VII und 8,8 g (0,12 mol) Natriumformiat sowie 0,4 g Natriumiodid in 150 cm³ Methanol gelöst. Der mit Stickstoff gespülte Autoklav wird 60 h auf 170°C erhitzt. Nach Abkühlung und Entspannung wird die Reaktionsmischung in einem 1 dm³ fassenden Rührkolben filtriert, mit 250 cm³ Methanol verdünnt und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nun wird 5 h auf 62°C erhitzt, anschließend abgekühlt, die ausgefallenen Salze abfiltriert und das Methanol aus dem Filtrat im Vakuum abdestilliert. Es werden 34,0 g einer gelbgrünen Substanz erhalten. Nach dem Infrarotspektrum kann im Endprodukt weder eine Ester- noch eine Formiat-Bande festgestellt werden. Die Herstellbedingungen und am Endprodukt ermittelten Werte sind in nachfolgender Tabelle 2 aufgeführt. Nach der OH-Zahl hat die entstandene Verbindung die Formel

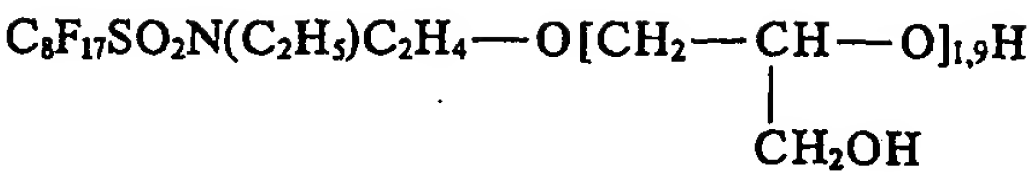
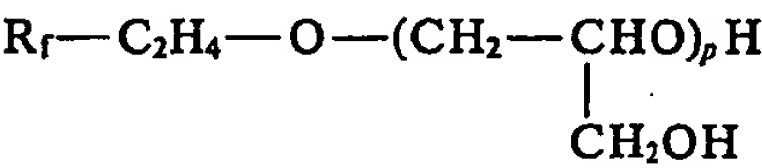


Tabelle 2

Beispiel Nr.	Ausgangsstoff Nr.	Rest $\text{C}_v\text{F}_{2v+1}$ $v =$	Umsetzung mit Carbonsäuresalz Lösemittel	Dauer h	Temperatur °C	Endprodukt Ausbeute % d. Th.	OH-Zahl	Cl-Gehalt
1	III	8	MDG	8	140	93	251	0,01
2	III	8	IP	10	151	98,5	252	0,01
3	I	4	IP	10	145	99	385	<0,01
4	II	6	IP	11,5	152	99,8	382	0,04
5	IV	6–14 ($\varnothing = 8,15$)	IP	9	144	94	215	0,06
6	VI	6–14 ($\varnothing = 8,15$)	IP	30	150	99,8	509	0,01
7	IV	6–14 ($\varnothing = 8,15$)	M	24	130	94	215	0,03
8	IV	6–14 ($\varnothing = 8,15$)	E	10	144	94	215	0,03
9	V	8–16 ($\varnothing = 9,3$)	M	60	170	85	240	0,1
10	VII	8	M	60	170	95	230	0,1

In Tabelle 2 bedeuten:
MDG = Methyl diglykol (Diglykolmonomethylether)
IP = Isopropylalkohol (Propan-2-ol)
M = Methanol
E = Ethanol

Ein Anwendungsgebiet der Verbindungen der Formel



worin R_f und p die auf Seite 8 unten angegebene Bedeutung haben, ergibt sich durch die sehr guten oberflächenaktiven Eigenschaften der genannten Verbindungen in Wasser. In der nachfolgenden Tabelle sind die Oberflächenspannungen bei 20°C von wäßrigen Lösungen der nach den Beispielen 4 bis 6 erzeugten Verbindungen in verschiedener Konzentration im Vergleich zu einem Perfluoralkyl-Gruppen enthaltenden Alkohol nach dem Stand der Technik angegeben. Der am reinen Wasser gemessene Wert beträgt 71 mN/m.

Verbindung aus Beispiel	$\text{R}_f = \text{C}_v\text{F}_{2v+1}$ $v =$	$p =$	Oberflächenspannung in mN/m bei folgenden Konzentrationen in g/dm ³		
			1,0	0,3	0,1
4	6	3	19,7	20,2	22,2
5	6–14	1,1	18,9	19,2	19,7
6	6–14	10	21,0	22,6	24,6
Z	6–14	–	23,1	24,1	24,5

Verbindung Z = $\text{C}_v\text{F}_{2v+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}\text{H}$
worin bedeuten $v = 6$ bis 14.

- Leerseite -

